

有機化合物のガラス状態の研究 I

ガラス状酒石酸およびクエン酸の赤外吸収

山 本 大 二 郎

(昭和 35 年 1 月 13 日 受 理)

Studies on the Vitreous State of Organic Compounds. I.

Infrared Absorption of Vitreous Tartaric and Citric Acids.

DAIJIRO YAMAMOTO

緒 言

酒石酸、クエン酸、ブドウ糖などを加熱溶融したものを冷却すると、非品質のガラス状になる。著者⁽¹⁾は先に色素リン光体の研究において、これらのガラス状態がすぐれた基体能を有することを示し、G. N. Lewis 等⁽²⁾の見解にもとづいて、ガラス状態には、分子間に水素結合を生じ、からみあった状態で、結晶化が妨げられていると考えた。

OH 基を持ったそれらの物質において、水素結合の状態に変化を生ずれば、当然 3600cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動および水素結合による赤外吸収に何等かの変化が現われるはずである。よって、著者は、結晶状態とガラス状態との赤外吸収の差違を調べてみた。その結果、予想し

たような、水素結合による赤外吸収の変化を見出した。ここに第 1 報として、D-酒石酸およびクエン酸に関する結果を報告する。ブドウ糖およびショ糖についても、同様な結果を得ているが、他の糖類についての調査が未了なので、それらについては、次報以下にゆずる。

実験方法

研究の対象になる赤外吸収領域に対して、顕微鏡用のカバーガラスの吸収を検したところ、Fig. 1 のような結果を得、 2400cm^{-1} 以上の領域では、補償法に使用できることが判明したので、NaCl 板を使用しないで、試料を 2 枚のカバーガラスの間にはさみ、補償光路にも 2 枚のカバーガラスを置いた。赤外分光器には、日本分光製 IR-S (NaCl プリズム) を使用した。

試料の D-酒石酸およびクエン酸の結晶は、それぞれのジオキサン溶液より、溶媒を蒸発させて得た微細結晶であった。また、ガラス状態にするには、カバーガラス上の結晶を電熱器で徐熱し、溶融したとき、他の 1 枚のガラスでおおい、押付けて、溶融液が 0.01mm ぐらいの厚さになるように拡げ、冷却した。透明なガラス状態が得られた。

実験結果および考察

酒石酸およびクエン酸の結晶とガラス状態との $4000\sim 2400\text{cm}^{-1}$ での吸収スペクトルは、それぞれ Fig. 2, 3 に示すよ

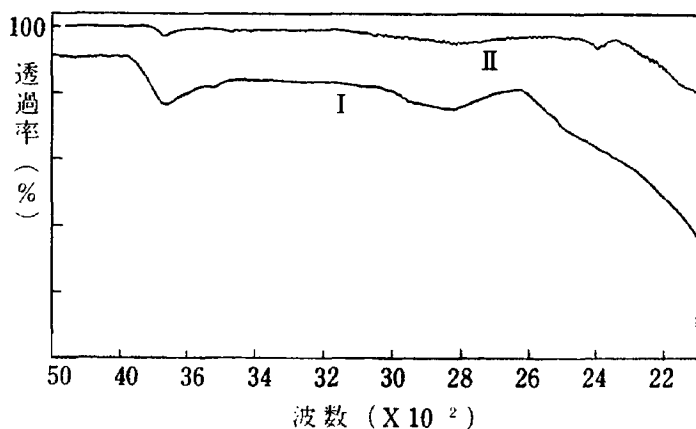


Fig. 1 カバーガラスの赤外吸収
I カバーガラス 1 枚の透過率
II カバーガラス 2 枚を組合せた補償光路の透過率

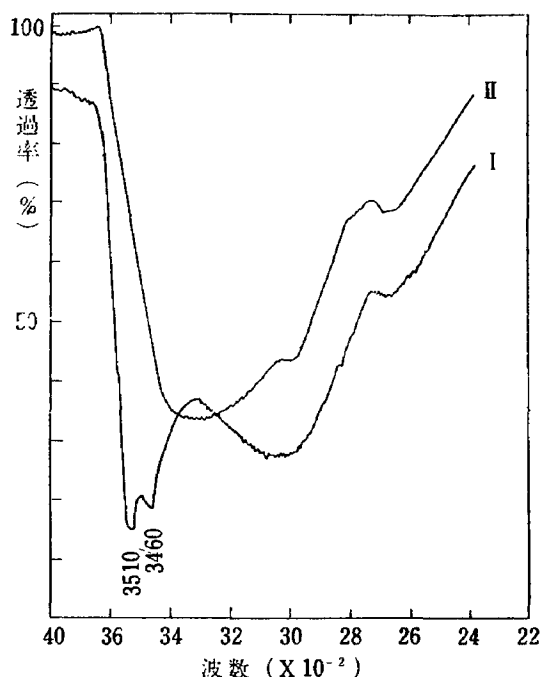
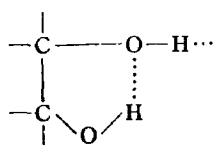


Fig. 2 D-酒石酸の赤外吸収

I 結晶状態 II ガラス状態

うであった。

D-酒石酸の結晶における吸収は、 3510cm^{-1} 、 3460cm^{-1} の比較的に鋭い吸収および、 3100cm^{-1} 、 2700cm^{-1} 近傍の幅の広い吸収である。 (3000cm^{-1}) 近傍に見られる肩は $\nu(\text{C-H})$ によるものと考えられるので、考察の対象にならない。D-酒石酸の結晶は、結合距離が 2.74 , 2.78 , 2.87 , 2.92\AA の水素結合の存在することが知られている⁽³⁾。上記の4吸収は、中本, Margoshes, Rundle⁽⁴⁾ の $\nu(\text{O-H})$ と水素結合距離との関係にもとづけば、それぞれ4種の水素結合に対応するものと考えられる。 2.74\AA の結合は、たとえばコハク酸では 2680cm^{-1} の吸収を与えるので、酒石酸の 2700cm^{-1} 近傍の吸収は、 2.74\AA の水素結合によるものであろう(コハク酸の推定から、 $-\text{COOH}$ による分子間の水素結合であろう)。短波長側の 3510cm^{-1} の吸収は自由な $\nu(\text{OH})$ より 100cm^{-1} ほどのずれを示すから、結合距離 2.92\AA の弱い水素結合によるものと考えられる。なお、 3460cm^{-1} については、 3510cm^{-1} に対して、 $\Delta\nu \approx 50\text{cm}^{-1}$ なので、2このOH



基を有する酒石酸においては、エチレングリコールやオルトクレゾールに見られる、左図のような構造がとられて

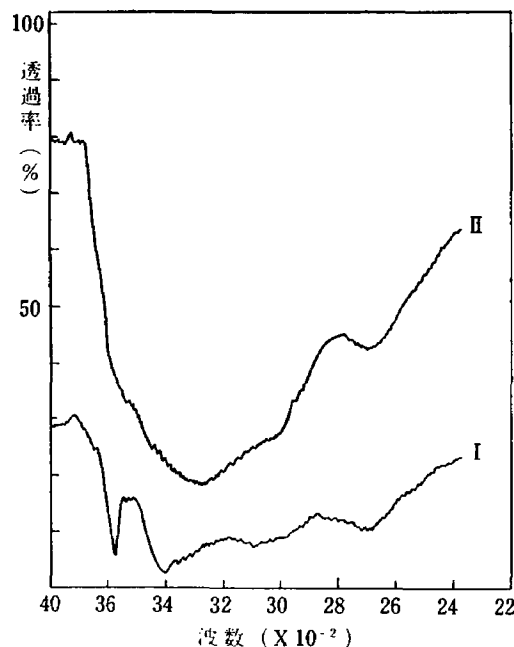


Fig. 3 クエン酸の赤外吸収

I 結晶状態 II ガラス状態

いるのではないかと考えられる。

ガラス化した場合の吸収は、 2700cm^{-1} には変化はないが、 3510 , 3460 , 3100cm^{-1} の吸収は消失して、 3300cm^{-1} 近傍の幅の広い吸収となる。これは、 2.78 , 2.87 , 2.92\AA の水素結合が消失し、 2.8\AA ぐらいの水素結合を多数生じていることを示す。

以上の事実、溶融状態より固化するにあたって、酒石酸分子は 2.74\AA の強い分子間水素結合は生ずるが、 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ がからみあって、分子間に平均 2.8\AA ぐらいの水素結合を生ずるため、分子の配向が無秩序になり、ガラス状態となると考えれば説明される。

クエン酸についても酒石酸と同様な考察ができる。結晶にみられる 3580cm^{-1} の鋭い吸収は、分子内の唯一このOHが水素結合をつくらないているためによるものであろう。 $3400\sim 2600\text{cm}^{-1}$ の幅広い吸収は、このものがトリカルボン酸なので、 $-\text{COOH}$ 間に、種々の結合距離の水素結合が分子内、分子間に存在するためによるものと考えられる。ガラス化によって、 2.72\AA の強い水素結合はそのまま残るが、 3300cm^{-1} を中心とする幅広い吸収に変ずることは、酒石酸と同様に、 2.8\AA ぐらいの水素結合が分子間に多数生じていることを示す。このことが、分子の配向が無秩序なものとして、ガラス状態

の原因となると考えられる。

結 語

酒石酸およびクエン酸の結晶状態とガラス状態との赤外吸収を調べたところ、両者の間に、水素結合に起因する明瞭な差違が認められた。Sheppard⁽⁵⁾によれば、アルコールや酪酸が低温で固化したとき、 $\nu(\text{OH})$ のわずかな変化が生じている。 $-\text{OH}$ や $-\text{COOH}$ を多く含む酒石酸やクエン酸ではその変化はきわめて大きい。著者は、ガラス化の原因が、固化にあたって、無秩序な水素結合が分子間に生じ、分子の完全な配向が行なわれないことになると考える。

文 献

- (1) 山本大二郎, 日化, **73**, 739 (1952).
- (2) G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3005 (1941).
- (3) 関, 千原, 鈴木, “水素結合”, 岩波講座, 現代化学 (1956), p.p. 34.
- (4) N. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3545 (1952).
- (5) N. Sheppard, “Infrared Spectroscopy and Hydrogen Bonding”, D. Hadzi 編 “Hydrogen Bonding”, Pergamon Press (1959), p. p. 85-104.